

2/5/1 (Item 1 from file: 351)

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010496204

WPI Acc No: 1995-397524/199551

XRAM Acc No: C95-170323

XRPX Acc No: N95-288363

**Internal structural member of light water reactor - comprises stainless steel shroud encircling reactor core and has titanium dioxide semiconductor layer on surface**

Patent Assignee: ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND (ISHI )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7270592	A	19951020	JP 9459577	A	19940329	199551 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9459577 A 19940329

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7270592	A		4	G21D-001/00	

Abstract (Basic): JP 7270592 A

The member comprises a shroud of stainless steel, etc. encircling a reactor core in a reactor pressure vessel and arranged in contact with cooling water and has a semiconductor layer of titanium dioxide, etc. monolithically placed upon its surface irradiated with radioactive or Cerenkov rays.

ADVANTAGE - Anti-corrosion is considerably improved.

Dwg.0/4

Title Terms: INTERNAL; STRUCTURE; MEMBER; LIGHT; WATER; REACTOR; COMPRISE; STAINLESS; STEEL; SHROUD; ENCIRCLING; REACTOR; CORE; TITANIUM; DI; OXIDE; SEMICONDUCTOR; LAYER; SURFACE

Derwent Class: K05; X14

International Patent Class (Main): G21D-001/00

International Patent Class (Additional): C23F-015/00; G21C-005/00

File Segment: CPI; EPI

2/5/2 (Item 1 from file: 347)

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04977992 \*\*Image available\*\*

STRUCTURAL MEMBER OF REACTOR AND CORROSION-PROOF METHOD THEREFOR

PUB. NO.: 07-270592 JP 7270592 A]

PUBLISHED: October 20, 1995 (19951020)

INVENTOR(s): AYABE TSUNEO  
NISHINO JUNYA  
TAKADA SEISHI

APPLICANT(s): ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD [000009] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 06-059577 [JP 9459577]

FILED: March 29, 1994 (19940329)

INTL CLASS: [6] G21D-001/00; C23F-015/00; G21C-005/00

JAPIO CLASS: 23.1 (ATOMIC POWER -- General); 12.6 (METALS -- Surface Treatment)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To enhance the corrosion-proof performance of the structural members of reactor, along with the maintainability, under radioactive and underwater environment for a longer term than the lifetime of the reactor.  
CONSTITUTION: The structural member X of reactor being disposed in the

cooling water R for reactor is prepared by applying a semiconductor layer Y, e.g. a titanium oxide layer, integrally onto the surface of a structural member subjected to radioactive radiation or Cherenkov radiation. The semiconductor layer Y of titanium oxide, for example, is irradiated with radioactive rays or Cherenkov radiation from the core 2 and nonconsumable anode reaction takes place. Consequently, the corrosion potential on the surface of the structural member X in the vicinity of the semiconductor layer Y is lowered thus satisfying the corrosion-proof conditions of metal.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-270592

(43) 公開日 平成7年(1995)10月20日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 2 1 D 1/00	G D L			
C 2 3 F 15/00		8414-4K		
G 2 1 C 5/00	G D L C	8908-2G		
			G 2 1 D 1/ 00	G D L W
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-59577

(22) 出願日 平成6年(1994)3月29日

(71) 出願人 000000099

石川島播磨重工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 綾部 統夫

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島

播磨重工業株式会社技術研究所内

(72) 発明者 西野 順也

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島

播磨重工業株式会社技術研究所内

(72) 発明者 高田 清史

東京都江東区豊洲三丁目1番15号 石川島

播磨重工業株式会社技術研究所内

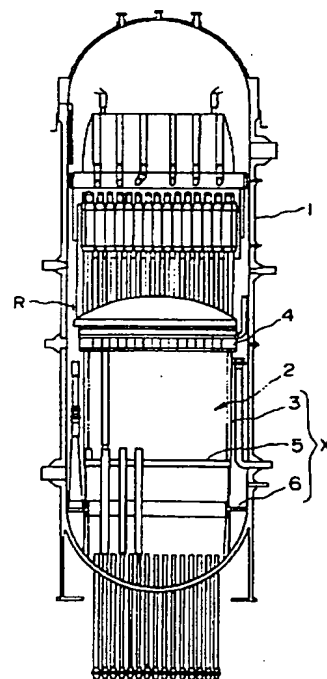
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 原子炉構造材及びその防食方法

(57) 【要約】

【目的】 原子炉寿命以上の長期間において、放射線及び水中環境における原子炉構造材の防食性を向上させ、かつ、メンテナンス性を高める。

【構成】 原子炉冷却水の内部に配される原子炉構造材として、放射線またはチェレンコフ放射光により照射される構造材の表面に、チタン酸化物等の半導体層が一体に配される構成を採用する。炉心からの放射線やチェレンコフ放射光をチタン酸化物等の半導体層に照射し、非消耗型のアノード反応を生じさせて半導体層近傍の原子炉構造材の表面の腐食電位を下げ、金属が腐食されない条件を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原子炉冷却水（R）の内部に配される原子炉構造物であって、放射線またはチェレンコフ放射光により照射される構造物（X）の表面に、チタン酸化物等の半導体層（Y）が一体に配されることを特徴とする原子炉構造物。

【請求項2】 構造物（X）が、炉心（2）を囲むシュラウド（3）であることを特徴とする請求項1記載の原子炉構造物。

【請求項3】 原子炉圧力容器（1）の原子炉冷却水（R）の内部に配される原子炉構造物の耐食性を向上させる方法であって、構造物（X）の表面に一体に配したチタン酸化物等の半導体層（Y）に、放射線またはチェレンコフ放射光を照射し、アノード反応により半導体層近傍の原子炉構造物の表面の腐食電位を下げることを特徴とする原子炉構造物の防食方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、原子炉構造物及びその防食方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 水を冷却材としている軽水炉では、炉心を囲んでいる原子炉圧力容器の内部構造物の大部分が、高温状態の原子炉冷却水中に配されるため、構成材料の品質管理について格別な配慮が必要であるとともに、原子炉冷却水についても純水化を行なう等の配慮が払われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、内部構造物は、炉心から放射される放射線の雰囲気で使用されるために、原子炉冷却水に対する耐食性を確保することに加えて、放射線の水分解による影響を考慮する必要がある。つまり、炉心の近傍では、放射線の水分解作用によって、 $H_2$  と  $O_2$ 、 $H_2O_2$  が生成されるとともに、 $O_2$  濃度が上昇するので耐食性の上で厳しい環境となり、構成材料の健全性要求度合いが高くなる。

【0004】 本発明は、かかる事情に鑑みてなされたもので、原子炉寿命以上の長期間において、放射線及び水中環境における原子炉構造物の耐食性を向上させ、かつ、メンテナンス性を高めることを目的としているものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 原子炉冷却水の内部に配される原子炉構造物として、放射線またはチェレンコフ放射光により照射される構造物の表面に、チタン酸化物等の半導体層が一体に配される構成を採用する。構造物の対象が、炉心を囲むシュラウドとされ、チタン酸化物等の半導体層が、構造物の上表面に形成される。原子炉構造物の防食方法として、構造物の表面にチタン酸化物等の半導体層を一体に配しておき、放射線またはチェ

レンコフ放射光の照射時に、アノード反応により半導体層近傍の原子炉構造物の表面の腐食電位が下がって防食性が生じることを利用する。

【0006】

【作用】 原子炉の運転時には、炉心から大量の放射線が放出されるとともに、可視光線であるチェレンコフ放射光が発生する。チタン酸化物等の半導体層は、放射線またはチェレンコフ放射光の照射時に、非消耗型のアノード反応を生じて半導体層近傍の原子炉構造物の表面の腐食電位を下げ、金属が腐食されない条件が出現する。シュラウドの内面に半導体層が形成されている場合には、炉心からの放射線に基づく水分解によって、シュラウドの内面が  $O_2$  濃度の高い雰囲気となるが、露出している表面の腐食電位の低下により腐食防止がなされる。半導体層が、構造物の上表面に形成されている場合には、放射性物質が堆積する現象を伴うが、上表面まで回り込む放射線やチェレンコフ放射光に加えて、放射性物質から放出される放射線によってもアノード反応が生じて、金属が腐食されない条件が出現する。原子炉圧力容器の内部の大部分においては、原子炉構造物の表面が鏡面状となっており、光線の反射が繰り返されるため、これらの表面にチタン酸化物等の半導体層を配しておくことにより、チェレンコフ放射光が回り込んで防食効果が向上する。

【0007】

【実施例】 以下、本発明に係る原子炉構造物及びその防食方法の一実施例について、図1ないし図3に基づいて説明する。これらの各図にあって、符号1は原子炉圧力容器、2は炉心、3はシュラウド、4は上部格子板、5は炉心支持板、6はシュラウドサポート、Xは構造物、Yは半導体層（チタン酸化物層）、Rは原子炉冷却水である。

【0008】 図1及び図2に示す構造物Xは、原子炉圧力容器1の内部において、炉心2の回りを囲んでいるシュラウド3であり、原子炉冷却水Rに浸された状態に配され、SUS304ステンレス鋼等により構成される。

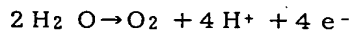
【0009】 該構造物Xの表面には、空気中または酸素濃度の高い状態でTiを溶射する方法によって、シュラウド3の内表面を覆うように、半導体層（ $TiO_2$ ：チタン酸化物層またはSiC層）Yが形成される。チタン酸化物層Yにあっては、空気中または酸素濃度の高い状態でTiを溶射する方法によって形成される。この溶射作業では、シュラウド3の内表面等の必要箇所に、全面または面方向に間隔を空ける等の方法で、Tiの高い活性を利用して  $TiO_2$  の状態でチタン酸化物層Yが一体に形成される。チタン酸化物層Yの厚さは、例えば  $1\mu m$  ないし数  $10\mu m$  程度に設定される。

【0010】 一方、図3に示す構造物Xは、炉心支持板5であり、該炉心支持板5が水平状態に配されることにより、上方を臨んだ状態の上表面が生じる。この炉心支

持板5にあっても、半導体層(TiO<sub>2</sub>:チタン酸化物層)Yが一体に形成される。

【0011】このような原子炉構造材であると、原子炉の運転時に、炉心2から大量の放射線が放出されるとともに、可視光線であるチェレンコフ放射光が発生する。放射線(中性子線、γ線及びβ線)にあつては、直進または拡散する等により原子炉压力容器1の各部の構造材Xを照射し、チェレンコフ放射光にあつては、原子炉压力容器1の各部の構造材Xが、金属光沢を有する表面を有して鏡面状態となっていることにより、光線の反射が繰り返されて、原子炉压力容器1の全域を照射する。

【0012】この際に、構造材Xの表面にチタン酸化物等の半導体層Yが一体に配されていると、放射線またはチェレンコフ放射光の照射によりチタン酸化物層Yが非消耗型のアノード反応を起こす。このアノード反応によりチタン酸化物層Yに接触している構造材Xの表面の腐食電位を下げ、構造材Xの露出表面が腐食されない条件が出現する。つまり、TiO<sub>2</sub>は、n型半導体の一種であるから、自身は消耗することなく、水を電気分解して下記の酸素発生反応を生じ、金属自身の電位を負の方へ移行させる。



この場合の鋼の電位は、概略-100mVないし-数100mVの負となり、ステンレス鋼等の表面を還元状態として腐食が生じない環境を形成する。このような腐食抑制作用は、金属表面に付着しているTiO<sub>2</sub>が、光による活性化によって、腐食流体である水が前述の酸素発生反応を起こしている間、TiO<sub>2</sub>が犠牲陽極のような働きをしている間継続する。

【0013】図2に示すように、シュラウド3の内表面にチタン酸化物層Yが形成されている場合には、炉心2からの放射線によって、その近傍の原子炉冷却水が分解して、O<sub>2</sub>濃度の高い雰囲気となり得るが、放射線照射が行なわれている間は、原子炉压力容器1の内表面が犠牲陽極(例えば鉄に対する亜鉛の役割)のように、自身が劣化することがなく、腐食防止を継続することになる。

【0014】一方、図3に示すように、構造材X(例えば炉心支持板5やシュラウドサポート6)の上表面に、チタン酸化物層Yを形成した場合には、原子炉冷却水中に混入した放射性粒子Gが堆積することが起こり得るが、上表面まで回り込んだ放射線やチェレンコフ放射光に加えて、放射性粒子Gから放出される放射線によってもアノード反応が生じて、チタン酸化物層Yの近傍の上表面が腐食されない条件が出現して、腐食防止がなされる。

【0015】また、原子炉压力容器1の内部に配される各構造材Xにあつては、十分な品質管理がなされるとともに、表面仕上げ精度の高い鏡面状となっている場合が多い。原子炉压力容器1の内部においては、光線の反射

性が高く、反射の繰り返しと原子炉冷却水の透明度とにより、チェレンコフ放射光が回り込むと考えられる。したがって、各構造材Xの表面の一部に、適宜間隔を空けてチタン酸化物等の半導体層Yを配しておくことにより、原子炉压力容器1の内部全域の腐食防止効果を向上させることが可能となる。

【0016】〔試験例〕図4は、TiO<sub>2</sub>被覆鋼(ただし母材:SUS304ステンレス鋼)における放射線及び紫外線照射時の母材の電位変化について試験した結果を示すものである。ただし、試験条件として、0.3%NaCl水溶液中に、TiO<sub>2</sub>被覆鋼またはSUS304を浸し、初期電圧印加:10分間、放射線等の照射開始:60分後の設定とした。試験結果は下記の通りである。

①TiO<sub>2</sub>被覆鋼にβ線を照射したときには、標準電極電位(腐食電圧)が顕著に低下する現象を示した。

②TiO<sub>2</sub>被覆鋼に波長350nmの光線を照射したときにも、標準電極電位低下する現象を示したものの、①よりも低下の程度が小さくなった。

③TiO<sub>2</sub>被覆鋼に、β線、光線のいずれも照射しなかったときは、有意義的な標準電極電位の変化が生じなかった。

④SUS304母材にβ線、光線のいずれかを照射したときも、有意義的な標準電極電位の変化が生じなかった。

#### 結論

これらの結果を比較すると、TiO<sub>2</sub>被覆鋼に、β線、光線等を照射すると、標準電極電位(腐食電圧)が低下することが明らかで、TiO<sub>2</sub>被覆鋼及びそのSUS304母材の耐食性を向上させることが可能になると結論づけられる。なお、図4のβ線、光線照射時の曲線の傾向から、波長が350nmより短い可視光線照射でも効果があることが類推される。

#### 【0017】

〔発明の効果〕本発明に係る原子炉構造材及びその防食方法にあつては、以下のような効果を奏する。

(1) 原子炉構造材として、放射線またはチェレンコフ放射光により照射される構造材の表面に、チタン酸化物等の半導体層が一体に配される構成を採用することにより、放射線及び水中環境における原子炉構造材の防食性を著しく向上させることができる。

(2) 構造材の表面に、チタン酸化物等の半導体層を一体に配して、放射線またはチェレンコフ放射光により腐食電位を低下させるものであるから、原子炉の運転とともに耐食性が向上し、かつ半導体層が消耗しないため、原子炉寿命以上の長期間において防食性を向上させることができる。

(3) 構造材の表面に、チタン酸化物等の半導体層を取り付けたまま放置しておいてよく、格別なメンテナンスを必要としない。

(4) シュラウドの内面、構造材の上表面にチタン酸化物等の半導体層を配することにより、直接または回り込む放射線やチェレンコフ放射光の照射で耐食性環境を形成することができる。

(5) 原子炉圧力容器の内部の構造材が鏡面状となっている場合には、任意の構造材の表面の一部等にチタン酸化物等の半導体層を配することにより、各部まで回り込む放射線やチェレンコフ放射光の照射で優れた耐食性環境を形成することができ、かつ応用範囲を広げることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明に係る原子炉構造材及びその防食方法を適用する沸騰水型原子炉の原子炉圧力容器及び炉内構造物の例を示す正断面図である。

【図 2】 図 1 の原子炉圧力容器のシュラウドへの適用例を示す拡大断面図である。

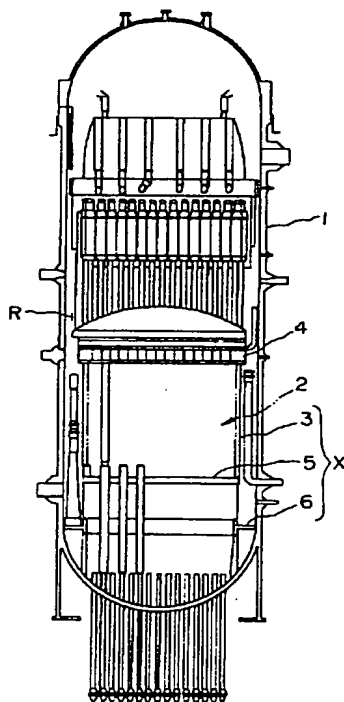
【図 3】 図 1 の原子炉圧力容器の炉心支持板への適用例を示す拡大断面図である。

【図 4】  $TiO_2$  被覆鋼における放射線及び紫外線照射時の母材の電位変化を示す時間-標準電極電位関係図である。

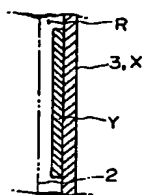
【符号の説明】

- 1 原子炉圧力容器
- 2 炉心
- 3 シュラウド
- 4 上部格子板
- 5 炉心支持板
- 6 シュラウドサポート
- X 構造材（原子炉構造材）
- Y 半導体層（チタン酸化物層）
- R 原子炉冷却水
- G 放射性粒子

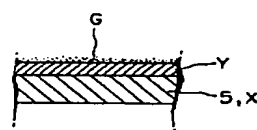
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

